



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑯ EP 0 699 697 B 1

⑯ DE 692 29 921 T 2

⑮ Int. Cl.⁷:
C 08 G 18/63
C 08 G 18/62
C 09 J 175/00

DE 692 29 921 T 2

⑯ Deutsches Aktenzeichen: 692 29 921.1
⑯ Europäisches Aktenzeichen: 95 113 916.1
⑯ Europäischer Anmeldetag: 24. 6. 1992
⑯ Erstveröffentlichung durch das EPA: 6. 3. 1996
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 1. 9. 1999
⑯ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 9. 3. 2000

⑯ Unionspriorität:
15307891 25. 06. 1991 JP
⑯ Patentinhaber:
KURARAY CO., LTD, Kurashiki, Okayama, JP
⑯ Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München
⑯ Benannte Vertragstaaten:
DE, GB, SE

⑯ Erfinder:
Yuki, Ken, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka, JP;
Maruyama, Hitoshi, Kurashiki-shi, Okayama-ken,
JP; Nakamae, Masato, Kurashiki-shi, Okayama-ken,
JP; Hattori, Tatsuaki, Chuo-ku, Tokyo, JP

⑯ Zusammensetzung; Klebstoff sowie wässrige Emulsion

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 29 921 T 2

25. Aug. 1999

EP-B-0 699 697

(95 11 3916.1)

KURARAY CO., LTD.

u.Z.: C 939 EP/I

5

Zusammensetzung, Klebstoff sowie wässrige Emulsion

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, einen Klebstoff sowie eine wässrige Emulsion. Insbesondere betrifft sie eine Zusammensetzung, die für eine Vielzahl von Verwendungen nützlich ist, insbesondere als ein Klebstoff, einen Klebstoff mit ausgezeichnetem anfänglichen Klebvermögen, Klebfestigkeit und Wasserbeständigkeit, wobei der Klebstoff die Zusammensetzung umfaßt, sowie eine wässrige Emulsion als Material für diesen Klebstoff und ähnliches.

Abweichend von einem herkömmlichen Aminoplast-Klebstoff ist ein Klebstoff, umfassend als Hauptbestandteile eine wasserlösliche, hochmolekulare Verbindung, eine wässrige Emulsion und eine Isocyanatverbindung, frei von der Erzeugung von Formalin, und er entwickelt eine äußerst hohe Klebfestigkeit sowie Wasserbeständigkeit lediglich durch Druckverkleben bei gewöhnlicher Temperatur und in einer verhältnismäßig kurzen Zeit, und daher wird er in einem Klebstoff für Holz bevorzugt eingesetzt (siehe beispielsweise JP-A-94 739/1973 und 69 139/1975). Als ähnliche Klebstoffe wurden ebenfalls vorgeschlagen:

- ein wässriger Klebstoff, umfassend die Emulsion eines Copolymers eines hydroxylgruppenhaltigen Monomers, wie Allylalkohol, 2-Hydroxyethylacrylat, N-Methylolacrylamid oder dergleichen, sowie Vinylacetat oder dergleichen; und
- eine zweiwertige Isocyanatverbindung (JP-A-26 346/1974) und wasserbeständiger Klebstoff, umfassend eine Polyvinylacetatemulsion unter Verwendung eines Polyvinylalkohols als Dispergiermittel (Schutzkolloid) und eine mehrwertige Isocyanatverbindung (JP-A-33 178/1991).

Es wird über einen Klebstoff berichtet, umfassend eine Polymeremulsion, die durch einen Polyvinylalkohol stabilisiert wird, wobei diese Polymeremulsion durch ein zweistufiges Polymerisationsverfahren hergestellt wird, bei dem im ersten Schritt ein Vinylacetatcopolymer mit einem Glasumwandlungspunkt von 10 bis 40°C hergestellt wird und im zweiten Schritt ein Methylmethacrylatcopolymer mit einem Glasumwandlungspunkt von 50 bis 120°C hergestellt wird, wobei das Verhältnis des Vinylacetatcopolymers zum Methylmethacrylatcopolymer 10:1 bis 10:6 beträgt (JP-A-302 485/1990).

Darüberhinaus wird eine wässrige Emulsion offenbart, die in einem Klebstoff einsetzbar ist, umfassend als Dispersoid Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polymethylacrylat, Methylmethacrylat-Butadien-Copolymer, Polyvinylchlorid oder Polyvinylacetat, und als Suspendiermittel Polyvinylalkohol mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden (JP-A-

197 229/1985).

Unter diesen Umständen wurde vor kurzem ein Japanischer Industriestandard (JIS) hinsichtlich Holzklebstoffen, umfassend eine wässrige, hochmolekulare Verbindung sowie eine Isocyanatverbindung, eingeführt.

Mit der Zunahme der zu verbindenden Gegenstände ist jedoch die Notwendigkeit gewachsen, den gegenwärtigen Grad des Klebvermögens je nach Fall weiter zu verbessern. Insbesondere wird manchmal von einem Klebstoff gefordert, daß er als Baukleber eine höhere Festigkeit besitzt, oder als gewöhnlicher Klebstoff für eine bestimmte Anwendung ein verbessertes anfängliches Klebvermögen aufweist. Im letzteren Fall besitzt die vielseitige Verwendung einer wässrigen Emulsion eines Vinylacetatharzes, unter Verwendung von Polyvinylalkohol (nachstehend manchmal mit „PVA“ abgekürzt) als Dispergiermittel, ein verbessertes, anfängliches Klebvermögen, aber hat zu dem Problem geführt, daß die Wasserbeständigkeit ungenügend wird.

Für die Anforderungen einer hohen Festigkeit und/oder einer hohen Wasserbeständigkeit wurden bisher eine wässrige Emulsion der Acrylreihe und diejenige eines Styrol-Butadien-Kautschuks (SBR) in bemerkenswerter Weise eingesetzt. Da in den vorstehend erwähnten, wässrigen Emulsionen jedoch eine anionische oberflächenaktive Substanz oder eine nichtionische oberflächenaktive Substanz allein oder in Kombination miteinander als Dispergiermittel zum Zeitpunkt der Emulsionspolymerisation eingesetzt wurde, haben die wässrigen Emulsionen das Problem mit sich gebracht, daß sie kein solches anfängliches Klebvermögen entwickeln konnten, wie die wässrige Emulsion eines Vinylacetatharzes, das unter Verwendung von PVA als Dispergiermittel erhalten wurde, sowie das Problem einer schlechteren Gebrauchsfähigkeit.

Es ist der gegenwärtige Stand der Technik der vorstehend erwähnten, herkömmlichen Klebstoffe, daß trotz ihres Leistungsvermögens, das in gewissem Umfang anerkannt wird, ein Klebstoff mit befriedigendem Leistungsvermögen hinsichtlich des anfänglichen Klebvermögens, der Klebfestigkeit und der Wasserbeständigkeit noch unentwickelt ist.

Es ist eine Aufgabe der vorliegende Erfindung, die wie vorstehend beschriebenen Probleme des Standes der Technik zu lösen und dabei eine Zusammensetzung bereitzustellen, die zur Verwendung in einem Klebstoff mit zufriedenstellendem, anfänglichen Klebvermögen ebenso wie mit einer ausgezeichneten Klebfestigkeit und Wasserbeständigkeit gut geeignet ist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Klebstoff mit zufriedenstellendem, anfänglichen Klebvermögen ebenso wie mit einer ausgezeichneten Klebfestigkeit und Wasserbeständigkeit bereitzustellen, wobei der Klebstoff durch die Verwendung der vorstehend erwähnten Zusammensetzung erhalten wird.

Noch eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Holzprodukt mit ausgezeichneter Klebfestigkeit und Wasserbeständigkeit bereitzustellen, das durch die Verwendung des vorstehend erwähnten Klebstoffs erhalten wird.

Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine wäßrige Emulsion bereitzustellen, die einen Bestandteil der vorstehend erwähnten Zusammensetzung darstellt.

Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur wirksamen Herstellung der vorstehend erwähnten, wäßrigen Emulsion bereitzustellen.

Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden aus dem Text der nachstehend offenbarten Beschreibung ersichtlich.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfaßt

- (A) eine wäßrige Emulsion, umfassend
 - ein Dispersoid, umfassend ein Copolymer, das wenigstens eine hydrophobe ungesättigte Monomereinheit, ausgewählt aus einer Methacrylsäureestermonomereinheit, einer Acrylsäureestermonomereinheit, einer Styrolmonomereinheit, einer Dienmonomereinheit und einer halogenierten ungesättigten Monomereinheit; sowie eine eine primäre Hydroxylgruppe enthaltende, ethylenisch ungesättigte Monomereinheit in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer, enthält; und
 - ein Dispergiermittel, umfassend ein Vinylalkoholpolymer mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden; und
- (B) eine mehrwertige Isocyanatverbindung.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfaßt (A) eine wäßrige Emulsion und (B) eine mehrwertige Isocyanatverbindung. Die wäßrige Emulsion umfaßt das vorstehend beschriebene Dispersoid und Dispergiermittel. Das vorstehend erwähnte Dispersoid umfaßt ein Copolymer, das als Baueinheiten wenigstens eine hydrophobe ungesättigte Monomereinheit, ausgewählt aus einer Methacrylsäureestermonomereinheit, einer Acrylsäureestermonomereinheit, einer Styrolmonomereinheit, einer Dienmonomereinheit und einer halogenierten ungesättigten Monomereinheit; sowie eine eine primäre Hydroxylgruppe enthaltende, ethylenisch ungesättigte Monomereinheit enthält.

Die Methacrylsäureestermonomereinheit schließt eine Vielzahl von Verbindungen ein, und als Beispiel kann vorzugsweise eine Monomereinheit mit einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie diejenigen, welche von Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Dodecylmethacrylat und Dimethylaminoethylmethacrylat stammen, die Einheiten, die jeweils von einer quarternären Verbindung einer beliebigen der vorstehenden sieben Monomereinheiten stammen; und die Einheiten, die jeweils von einem beliebigen aus Methacrylamid und Ethylenglycoldimethacrylat stammen, erwähnt werden, von denen eine Methacrylsäureestereinheit mit einem Alkylrest, der 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, bevorzugt wird.

Wie im vorstehenden Fall schließt die Acrylsäureestermonomereinheit eine Vielzahl von Verbindungen ein, und als Beispiel kann eine Monomereinheit mit einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie diejenigen, welche von Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat und Dimethylaminoethyl-

acrylat stammen, die Einheiten, die jeweils von einer quarternären Verbindung einer beliebigen der vorstehenden 8 Monomereinheiten stammen, und die Einheiten, die jeweils von einem beliebigen aus Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure sowie dem Natriumsalz davon stammen, erwähnt werden, von denen eine Acrylsäureestereinheit mit einem Alkylrest, der 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, bevorzugt wird.

Beispiele der Styrolmonomereinheit umfassen eine breite Vielfalt an Verbindungen, von denen Einheiten, die von Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, o-Methylstyrol, p-Styrolsulfonsäure sowie deren Alkalimetallsalz, wie das Natriumsalz und Kaliumsalz, stammen, bevorzugt werden.

Beispiele der Dienmonomereinheit schließen eine große Vielzahl von Verbindungen ein, von denen Einheiten, die von Butadien, Isopren, Chloropren und Neopren stammen, bevorzugt werden.

Beispiele der halogenierten ungesättigten Monomereinheit schließen eine große Vielzahl von Verbindungen ein, von denen Einheiten, die von Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylbromid und Vinylidenbromid stammen, bevorzugt werden.

Die eine primäre Hydroxylgruppe enthaltende, ethylenisch ungesättigte Monomereinheit in der wäßrigen Emulsion umfaßt eine Vielzahl von Verbindungen, und als Beispiele können vorzugsweise diejenigen erwähnt werden, welche von Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, einem mit Caprolacton modifizierten (Meth)acrylsäureester, einem N-Alkylolamid einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylolacrylamid, N-Ethanolacrylamid, N-Propanolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Ethanolmethacrylamid und N-Methanolmaleinsäureamid, sowie von Allylalkohol, stammen.

Die vorstehend erwähnte, wenigstens eine hydrophobe ungesättigte Monomereinheit, ausgewählt aus einer Methacrylsäureestermonomereinheit, Acrylsäureestermonomereinheit, Styrolmonomereinheit, Dienmonomereinheit und halogenierten ungesättigten Monomereinheit; sowie die eine primäre Hydroxylgruppe enthaltende, ethylenisch ungesättigte Monomerseinheit können jeweils einen Vertreter oder wenigstens zwei Vertreter in Kombination enthalten.

Das vorstehend erwähnte Copolymer, welches das Dispersoid der erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsion darstellt, umfaßt unbedingt die vorstehend genannte, hydrophobe ungesättigte Monomereinheit sowie die eine primäre Hydroxylgruppe enthaltende, ethylenisch ungesättigte Monomereinheit und kann, zusätzlich zu den vorstehend erwähnten Monomerseinheiten, eine copolymerisierte Monomereinheit, die beispielsweise durch eine Vinylestermonomereinheit, wie diejenigen, welche von Vinylacetat, Vinylformiat, Vinylversat und Vinylpivaloat stammen, eine monoolefinische Monomereinheit, wie Ethylen und Propylen, sowie eine Nitrilmonomereinheit, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, bis zu einem Ausmaß enthalten, veranschaulicht werden, bei dem deren Zugabe nicht die erfindungsgemäße Wirkung beeinträchtigt.

Der Gehalt der vorstehend erwähnten copolymerisierten Monomereinheit im Copolymer beträgt vorzugsweise 20 Gew.-% oder weniger, stärker bevorzugt 10 Gew.-% oder weniger.

Der Gehalt der eine primäre Hydroxylgruppe enthaltenden, ethylenisch ungesättigten Monomereinheit im Copolymer, welches das Dispersoid der erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsion darstellt, liegt unbedingt bei 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,2 bis 5 15 Gew.-%, stärker bevorzugt bei 0,5 bis 10 Gew.-%.

Ein unvernünftig geringer Gehalt der eine primäre Hydroxylgruppe enthaltenden, ethylenisch ungesättigten Monomereinheit verringert die Wirkung auf die Vernetzung mit der mehrwertigen Isocyanatverbindung als Bestandteil (B), wodurch es mißlingt, Wasserbeständigkeit, die für den daraus erhaltenen Klebstoff erforderlich ist, ausreichend zu entwickeln. Umgekehrt erhöht ein übermäßig hoher Gehalt davon die hydrophile Natur des Copolymers, welches das Dispersoid darstellt, in unvernünftiger Weise, wodurch die Polymerisationsstabilität zum Zeitpunkt der Emulsionspolymerisation und die Wasserbeständigkeit der wäßrigen Emulsion selbst verringert wird, was dazu führt, daß es mißlingt, Wasserbeständigkeit, die für 10 den aus der wäßrigen Emulsion hergestellten Klebstoff erforderlich ist, ausreichend zu entwickeln.

Der Gehalt der hydrophoben ungesättigten Monomereinheit im Copolymer beträgt vorzugsweise 50 bis 99,9 Gew.-%, stärker bevorzugt 85 bis 99,8 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 90 bis 99,5 Gew.-%.

Der Glasumwandlungspunkt (Tg) des Copolymers, welches das Dispersoid in der erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsion darstellt, ist nicht besonders begrenzt, aber liegt vorzugsweise bei nicht weniger als -10°C bis weniger als 50°C, stärker bevorzugt bei -10°C bis 40°C. Ein Tg von weniger als -10°C kann die Klebfestigkeit auf Kosten ungenügender Kohäsionskraft verringern, während ein Tg von 50°C oder höher die filmerzeugenden Eigenschaften verschlechtern kann, was zu einer Verringerung der Klebfestigkeit führt.

Die hier vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße wäßrige Emulsion umfaßt das vorstehend erwähnte Dispersoid und Dispergiertmittel, das PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden umfaßt. Ein solcher PVA wie vorstehend kann an das Copolymer des Dispersoids durch Pfropfreaktion chemisch gebunden sein oder kann am Copolymer des Dispersoids physikalisch adsorbiert sein, aber das zuerst genannte chemische Binden wird bevorzugt.

Wenngleich die Verwendung eines PVA mit einer Mercaptogruppe in seiner Hauptkette anstelle einer an seinem Ende die Wirkung bis zu einem gewissen Grad entwickeln kann, ist dessen Verwendung nicht erwünscht, weil die Möglichkeit besteht, daß aufgrund der Bildung einer Disulfidbindung durch Oxidation des PVA selbst unlöslich machen eintritt. Deshalb sollte in der erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsion der PVA mit einer Mercaptogruppe an seinen Enden, vorzugsweise der PVA mit einer Mercaptogruppe an lediglich einem seiner Enden verwendet werden, weil die Verwendung des zuletzt genannten die Gefahr des unlöslich machens ausschließen und die Handhabung erleichtern kann. Der in der vorliegenden

Erfindung einzusetzende PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden kann in der Haupt- oder Seitenkette des PVA zusätzlich zur Mercaptogruppe an einem seiner Enden eine andere funktionale Gruppe besitzen.

Der vorstehend genannte PVA mit einer Mercaptogruppe an lediglich einem seiner Enden kann beispielsweise durch Hydrolysieren eines Vinylesterpolymers hergestellt werden, das durch Polymerisieren eines Vinylmonomers, umfassend ein Vinylestermonomer als primären Bestandteil, in Gegenwart einer Thiolsäure erhalten wurde.

Der Polymerisationsgrad des in der vorliegenden Erfindung einzusetzenden PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden kann entsprechend der jeweiligen Situation ohne besondere Begrenzung bestimmt werden, aber beträgt vorzugsweise 3500 oder weniger, stärker bevorzugt 1500 oder weniger. Sein Hydrolysegrad hängt von der Art der anderen modifizierenden Gruppe ab und kann nicht eindeutig bestimmt werden, aber beträgt vom Blickpunkt der Löslichkeit in Wasser vorzugsweise wenigstens 70 Mol-%. Das Dispergiermittel kann allein aus dem PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden bestehen, aber kann zusätzlich zum vorstehenden einen bekannten PVA oder ein anderes Emulgiermittel als PVA enthalten, bis zu einem Ausmaß, bei dem deren Zugabe nicht die Polymerisationsstabilität der Emulsion oder das anfängliche Klebvermögen beeinträchtigt.

Aufgrund der hohen Aktivität der Mercaptogruppe bei einer radikalischen Umsetzung kann der PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden selbst mit einem Monomer hochreaktiv sein, das eine verhältnismäßig kleine radikalische Reaktivität aufweist, wie ein Methacrylsäureestermonomer, ein Acrylsäureestermonomer, ein Styrolmonomer, ein Dienmonomer und ein halogeniertes ungesättigtes Monomer, die unter Verwendung von herkömmlichem PVA, der keine Mercaptogruppe an einem seiner Enden aufweist, als Dispergiermittel äußerst schwierig zu einer stabilen Emulsion verarbeitet werden konnten. Als Ergebnis kann der PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden an Teilchen des Dispersoids, das aus dem Copolymer, umfassend ein beliebiges der vorstehend erwähnten Monomeren als Baueinheit, besteht, chemisch gebunden sein, wodurch eine außergewöhnlich stabile wäßrige Emulsion bereitgestellt wird.

Der mittlere Teilchendurchmesser des Dispersoids in der erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsion ist nicht besonders begrenzt, aber beträgt vorzugsweise 0,2 bis 2,0 µm, stärker bevorzugt 0,3 bis 1,5 µm. Die Konzentration des Dispersoids in der wäßrigen Emulsion kann entsprechend den verschiedenen Situationen geeignet bestimmt werden, aber beträgt vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, stärker bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%. Die Konzentration des Dispergiermittels in der wäßrigen Emulsion ist ebenfalls nicht besonders begrenzt, aber beträgt vorzugsweise 0,5 bis 30 Gewichtsteile, stärker bevorzugt 1 bis 10 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile des Dispersoids. Falls der mittlere Teilchendurchmesser, die Konzentration des Dispersoids oder die Konzentration des Dispergiermittels in der erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsion von den vorstehenden erwünschten Bereichen abweichen, können die Polymerisations-

stabilität zum Zeitpunkt der Emulsionspolymerisation und die Wasserbeständigkeit, die Festigkeit sowie das anfängliche Klebvermögen des aus der wäßrigen Emulsion erhaltenen Klebstoffs nicht mit einer günstigen Ausgewogenheit untereinander entwickelt sein.

Der erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsion können gegebenenfalls verschiedene Arten von wäßrigen Emulsionen in einem Ausmaß hinzugefügt werden, bei dem deren Zugabe das Leistungsvermögen, wie die Wasserbeständigkeit und das anfängliche Klebvermögen, nicht beeinträchtigt, wobei die Emulsionen beispielhaft durch Vinylacetat, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Polychloropren, Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymer, Butadien-Acrylnitril-Copolymer, Butylkautschuk, Polyacrylsäureester, Polyvinylchlorid und Polyvinyliden jeweils in Form einer Emulsion veranschaulicht werden.

Wie hierin vorstehend beschrieben, umfaßt die erfindungsgemäße Zusammensetzung (A) eine wäßrige Emulsion und (B) eine mehrwertige Isocyanatverbindung, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen in einem Molekül besitzt, und es lassen sich Toluylendiisocyanat (TDI), hydriertes TDI, Trimethylol-Propan-TDI-Addukt (z.B. unter dem Handelsnamen „Desmodur L“ von der Bayer AG hergestellt), Triphenylmethantriisocyanat, Methylenbis(diphenylisocyanat) (MDI), hydriertes MDI, polymerisiertes MDI, Hexamethylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und Isophorondiisocyanat aufzählen. Es kann auch ein Präpolymer mit einer Isocyanatgruppe an einem seiner Enden eingesetzt werden, welches durch vorhergehendes Polymerisieren eines Polyols mit überschüssigem Polyisocyanat erhalten wird.

Das Mischungsverhältnis von (A) der wäßrigen Emulsion zu (B) der mehrwertigen Isocyanatverbindung, welche gemeinsam die vorstehende, erfindungsgemäße Zusammensetzung ausmachen, kann in geeigneter Weise entsprechend den verschiedenen Umständen bestimmt werden, aber liegt vorzugsweise bei 10 bis 150 Gewichtsteilen, stärker bevorzugt 20 bis 100 Gewichtsteilen der mehrwertigen Isocyanatverbindung je 100 Gewichtsteilen der wäßrigen Emulsion, ausgedrückt in Einheiten des Feststoffgehalts.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfaßt die wäßrige Emulsion, in der PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden als Dispergiermittel enthalten ist, und je nach Bedarf kann ein bekannter PVA dem PVA in der wäßrigen Emulsion hinzugefügt werden.

In die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann gegebenenfalls Stärke, denaturierte Stärke, oxidierte Stärke, Natriumalginat, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymer, Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymer, eine wasserlösliche, hochmolekulare Verbindung, wie Maleinsäureanhydrid-Methylvinylether-Copolymer, sowie ein hitzhärtbares Harz, wie Harnstoff-Formalin-Harz, Harnstoff-Melamin-Formalin-Harz und Phenol-Formalin-Harz, eingebracht sein, wobei jedes Harz allgemein in einem Klebstoff eingesetzt wird.

Zudem kann in die erfindungsgemäße Zusammensetzung nach Bedarf ein Füllstoff, wie Tonerde, Kaolin, Talkum, Calciumcarbonat und Holzpulver; ein Streckmittel, wie Weizen-

mehl; ein Reaktionsbeschleuniger, wie Borsäure und Aluminiumsulfat; ein Pigment, wie Titanoxid; sowie verschiedene Zusatzstoffe, wie Konservierungsmittel und Rostschutzmittel, eingebracht sein.

Der erfindungsgemäße Klebstoff wird zum Verbinden einer Vielzahl von Gegenständen und vor allem zum Verbinden von Holz und Schnittholz eingesetzt.

Die aufgetragene Menge des erfindungsgemäßen Klebstoffs beträgt vorzugsweise 20 bis 300 g/m², stärker bevorzugt 30 bis 200 g/m², ausgedrückt in Einheiten des Feststoffgehalts.

Als Verfahren zum Auftragen sind Bürstenauftrag, Walzenauftrag und ähnliche anwendbar. Als Verfahren zum Trocknen nach dem Auftragen des Klebstoffs ist Trocknen bei Zimmertemperatur bis 200°C annehmbar, aber der erfindungsgemäße Klebstoff entwickelt selbst nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur eine ausreichende Klebkraft.

Der erfindungsgemäße Klebstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß er sowohl im anfänglichen Klebvermögen als auch in der Wasserbeständigkeit in kochendem Wasser hervorragend ist. Die Trockendauer nach dem Auftragen beträgt vorzugsweise 30 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise wird unter Druck verklebt. Der für das Druckverkleben erforderliche Druck liegt im Bereich von 5 bis 20 kg/cm², vorzugsweise höher, falls der zu verbindende Gegenstand ein Hartholz oder Schnittholz ist, und vorzugsweise höher, solange der Gegenstand nicht bricht, falls der zu verbindende Gegenstand ein Weichholz oder Schnittholz ist.

Das erfindungsgemäße Holzprodukt ist ein Holzprodukt, das mit dem vorstehend beschriebenen Klebstoff verbunden wurde, einschließlich Sperrholz, Möbel und ähnliches, die jeweils mit dem Klebstoff verbunden wurden. Die Holzarten des Holzprodukts sind nicht besonders begrenzt, und als Beispiele können Birke, (Japanische) Hemlocktanne, (Japanische) Zeder, Philippinisches Mahagoni (Lauan), Zelkovenbäume und ähnliche erwähnt werden.

Für die Herstellung der vorstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen, wäßrigen Emulsion können verschiedene Verfahren in Betracht gezogen werden, unter denen ein Verfahren zur wirksamen Herstellung einer wäßrigen Emulsion mit hoher Qualität im folgenden beschrieben wird:

Das bevorzugte Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Emulsion ist ein Verfahren, umfassend Emulsionspolymerisieren wenigstens eines hydrophoben ungesättigten Monomers, ausgewählt aus Methacrylsäureestermonomer, Acrylsäureestermonomer, Styrolmonomer, Dienmonomer und halogeniertem ungesättigtem Monomer; sowie 0,1 bis 50 Gew.-% eines eine primäre Hydroxylgruppe enthaltenden, ethylenisch ungesättigten Monomers, bezogen auf die Gesamtmenge des vorstehend erwähnten Monomers, in Gegenwart von PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden.

Beim Umsetzen des vorstehend erwähnten Verfahrens in die Praxis ist das herkömmliche Emulsionspolymerisationsverfahren anwendbar, in dem das vorstehend genannte Monomer dem Reaktionssystem zu einem Zeitpunkt oder kontinuierlich zugegeben wird, gefolgt von Erhitzen und Rühren in Gegenwart von Wasser, PVA und einem Polymerisationsstarter.

Ebenso ist das Verfahren anwendbar, in dem ein vorhergehend emulgiertes Gemisch eines Monomers und der wäßrigen Lösung des PVA dem Reaktionssystem kontinuierlich hinzugefügt wird.

Als der im vorstehend genannten Verfahren einzusetzende Polymerisationsstarter ist ein Redox-System einsetzbar, umfassend die terminale Mercaptogruppe eines PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden und ein wasserlösliches Oxidationsmittel, wie Kaliumbromat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat und Wasserstoffperoxid. Von diesen ist Kaliumbromat ein besonders bevorzugter Polymerisationsstarter, weil es unter gewöhnlichen Polymerisationsbedingungen nicht unabhängig Radikale erzeugt, sondern lediglich durch die Redox-Reaktion mit der terminalen Mercaptogruppe eines PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden zersetzt wird, wobei Radikale erzeugt werden, wodurch ein Blockcopolymer mit dem PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden wirksam hergestellt wird, mit dem Ergebnis, daß die Stabilität der wäßrigen Emulsion gesteigert wird. Ebenso ist es möglich, ein Oxidationsmittel in Kombination einzusetzen, d.h. Kaliumbromat zu Beginn der Polymerisation zu verwenden und danach ein anderes Oxidationsmittel zuzugeben.

Es wird besonders bevorzugt, daß das Polymerisationssystem im Fall der Emulsions-(co)polymerisation in Gegenwart des PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden sauer ist. Der Grund hierfür ist, daß die Mercaptogruppe, die bei der radikalischen Reaktion eine äußerst aktive Reaktivität zeigt, unter alkalischen Bedingungen die Geschwindigkeit der ionischen Addition an die Doppelbindung eines hydrophoben ungesättigten Monomers erhöht, was zu einer deutlichen Abnahme der Polymerisationsleistung führt. Dementsprechend hängt der pH-Wert im Polymerisationssystem von der Art des hydrophoben ungesättigten Monomers ab, aber beträgt für alle Vorgänge der Emulsionspolymerisation, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren durchzuführen sind, vorzugsweise 6 oder weniger, besonders bevorzugt 4 oder weniger.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung findet die weite Anwendungsvielseitigkeit, welche für einen Klebstoff typisch ist. Die Verwendung der Zusammensetzung als Klebstoff kann das anfängliche Klebvermögen ebenso wie die Klebfestigkeit und die Wasserbeständigkeit wesentlich verbessern. Der erfindungsgemäße Klebstoff ist zum Verbinden von verschiedenenartigen Gegenständen, besonders vorteilhaft zum Verbinden von Holzprodukten, anwendbar und kann auch zum Verbinden von nicht nur zwei oder mehr Hölzern sondern auch von Holz mit Papier, Faserprodukt, Gipsplatten und ähnlichem, verwendet werden.

Aufgrund seines hinsichtlich der Wasserbeständigkeit hervorragenden Klebefilms kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung wirksame Verwendung im Bereich anorganischer Bindemittel, Primer für Gipsplatten, Holztäfelungen und dergleichen finden.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung unter Bezug auf die Beispiele und Vergleichsbeispiele ausführlich beschrieben, wobei „Teil(e)“ und „%“ Gewichtsteil(e) bzw. Ge-

wichtsprozent bedeuten, sofern nichts anderes angegeben wird.

Beispiel 1

(1) Herstellung der wäßrigen Emulsion

In einen gläsernen Polymerisationsreaktor, der mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einer Stickstoffeinlaßdüse ausgerüstet war, wurden 5 Teile PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden (mittlerer Polymerisationsgrad 550, Hydrolysegrad 88,0 Mol-% und Gehalt an Mercaptogruppen (SH) $3,2 \cdot 10^{-5}$ Äquivalente/g) und 100 Teile demineralisiertes Wasser, in dem der PVA bei 95°C vollständig gelöst wurde, eingefüllt. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Schwefelsäure auf 3,0 eingestellt, in die Lösung wurden 10 Teile Methylmethacrylat und 10 Teile n-Butylacrylat eingebracht, nachdem die Atmosphäre im Reaktor gegen Stickstoff ausgetauscht worden war, wurde auf 65°C erhitzt, 1,3 Teile einer 2%igen wäßrigen Kaliumbromatlösung wurden eingebracht, um die Polymerisation zu starten, und dem Gemisch wurden innerhalb von 2 Stunden kontinuierlich 40 Teile Methylmethacrylat, 38 Teile n-Butylacrylat und 2 Teile 2-Hydroxyethylacrylat hinzugefügt. Die Polymerisation war 3 Stunden nach ihrem Beginn beendet, wodurch eine stabile Copolymeremulsion (I) aus Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Hydroxyethylacrylat mit einer Feststoffkonzentration von 50,9%, einer Viskosität von 750 mPa · s und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,9 µm hergestellt wurde.

(2) Klebversuch

Unter Verwendung der vorstehend genannten, wäßrigen Emulsion wurde ein Klebversuch unter den folgenden Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

Bedingungen des Klebversuchs:

[Klebstoff]

Der zu untersuchende Klebstoff wurde erhalten, indem 45 Teile einer 10%igen, wäßrigen PVA-Lösung mit einem Polymerisationsgrad von 1700 und einem Hydrolysegrad von 98 Mol-% (unter dem Handelsnamen „PVA 117“ von Kuraray Co., Ltd. hergestellt) und 10 Teile Calciumcarbonat zu 45 Teilen der wäßrigen Emulsion gegeben wurden, und dem entstandenen Gemisch weitere 15 Teile Polymethylenpolyphenylisocyanat (unter dem Handelsnamen „Millionate MR-100“ von Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd. hergestellt) hinzugefügt wurden, gefolgt von Mischen.

[Klebbedingungen]

zu verbindender Gegenstand: Birke/Birke (Faserseite) mit einem Wassergehalt von 8%
aufgetragene Menge: 250 g/m² (für beide Seiten)

Dauer der Ablüftens: 1 Minute

Bedingungen beim Druckverkleben: 20°C, 24 Stunden, Druck 10 kg/cm² (nur bei Test-

stücke für die „trockene Festigkeit“ und für diejenigen der „Festigkeit nach dem wiederholten Kochen“)

[Meßbedingungen]

Die Druck-Scher-Klebfestigkeit wurde nach JIS K-6852 gemessen.

5 Trockene Festigkeit: Nach 7tägigem Härteln bei 20°C als solche gemessen.

Wiederholtes Kochen: Nach 7tägigem Härteln bei 20°C wurde ein Teststück 4 Stunden in
10 kochendes Wasser eingetaucht, dann an Luft 20 Stunden bei 60°C getrocknet, wieder 4 Stunden in kochendes Wasser getaucht, im Wasser stehen gelassen, bis das kochende Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt war, und dann wurde der Versuch unter feuchten Bedingungen durchgeführt.

Anfängliches Klebvermögen: Ein Paar Teststücke wurde zusammengeklebt, bei 20°C und 10 kg/cm² druckverklebt und unmittelbar darauf die Druck-Scher-Klebfestigkeit gemessen.

15 Beispiel 2

(1) Herstellung der wäßrigen Emulsion

In einen gläsernen Polymerisationsreaktor, der mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einer Stickstoffeinlaßdüse ausgerüstet war, wurden 5 Teile PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden und einer Carboxylgruppe in seiner Seitenkette (mittlerer Polymerisationsgrad 700, Hydrolysegrad 89,2 Mol-%, Gehalt an Carboxylgruppen 1,0 Mol-% und Gehalt an Mercaptogruppen (SH) $2,3 \cdot 10^{-5}$ Äquivalente/g) und 105 Teile demineralisiertes Wasser, in dem der PVA bei 95°C vollständig gelöst wurde, eingefüllt. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Schwefelsäure auf 3,0 eingestellt, in die Lösung wurden 8 Teile Styrol und 12 Teile 2-Ethylhexylacrylat eingebracht, nachdem die Atmosphäre im Reaktor gegen Stickstoff ausgetauscht worden war, wurde auf 60°C erhitzt, 1,0 Teile einer 2%igen wäßrigen Kaliumbromatlösung wurden eingebracht, um die Polymerisation zu starten, und dem Gemisch wurden innerhalb von 2 Stunden kontinuierlich 32 Teile Styrol, 45 Teile 2-Ethylhexylacrylat und 3 Teile 2-Hydroxyethylmethacrylat hinzugefügt. Die Polymerisation war 3 Stunden nach ihrem Beginn beendet, wodurch eine stabile Copolymeremulsion (II) aus Styrol, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat mit einer Feststoffkonzentration von 49,7%, einer Viskosität von 2800 mPa · s und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,8 µm hergestellt wurde.

(2) Klebversuch

Unter Verwendung der vorstehend erwähnten wäßrigen Emulsion (II) wurde der Klebversuch in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3

(1) Herstellung der wäßrigen Emulsion

In einem druckbeständigen Autoklaven, der mit einer Stickstoffeinlaßdüse und einem Thermometer ausgerüstet war, wurden 120 Teile 5%ige wäßrige Lösung von PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden eingefüllt, wobei der PVA der gleiche war, wie er in Beispiel 1 eingesetzt worden war. Durch Verwendung von Schwefelsäure wurde der pH-Wert der Lösung auf 4,0 eingestellt, und danach wurden 53 Teile Styrol und 2 Teile 2-Hydroxyethylmethacrylat eingebracht. Nachfolgend wurde der Autoklav mit 45 Teilen Butadien aus einer Druckflasche mit Dosiervorrichtung unter Druck gesetzt. Nach dem Anstieg der Temperatur des Autoklaveninhalts auf 70°C wurden 25 Teile einer 2%igen wäßrigen Kaliumpersulfatlösung in den Autoklaven gegeben, um die Polymerisation zu starten. Der Innendruck von 4,8 kg/cm² nahm mit fortschreitender Reaktion ab und sank nach 20 Stunden auf 0,5 kg/cm².

Die Umwandlung zum Polymer erfolgte zu 98,5%.

Die entstandene Copolymeremulsion (III) aus Styrol, Butadien und 2-Hydroxyethylmethacrylat war stabil und wies eine Feststoffkonzentration von 42,9%, eine Viskosität von 850 mPa · s und einen mittleren Teilchendurchmesser von 1,1 µm auf.

(2) Klebversuch

Unter Verwendung der vorstehend erwähnten wäßrigen Emulsion (III) wurde der Klebversuch in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 4

(1) Herstellung der wäßrigen Emulsion

In einem druckbeständigen Autoklaven, der mit einer Stickstoffeinlaßdüse und einem Thermometer ausgerüstet war, wurden 120 Teile 5%ige wäßrige Lösung von PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden eingefüllt, wobei der PVA der gleiche war, wie er in Beispiel 1 eingesetzt worden war. Durch Verwendung von Schwefelsäure wurde der pH-Wert der Lösung auf 4,0 eingestellt, und dann wurden, nachdem die Atmosphäre im Autoklaven gegen Stickstoff ausgetauscht worden war, 3 Teile 2-Hydroxyethylmethacrylat eingebracht. Nachfolgend wurde der Autoklav mit 80 Teilen Vinylchloridmonomer aus einer Druckflasche mit Dosiervorrichtung unter Druck gesetzt. Daraufhin wurde der Autoklav mit Ethylen unter Druck gesetzt, bis der Druck 30 kg/cm² betrug, und nachdem die Temperatur auf 60°C angestiegen war, wurden 25 Teile einer 2%igen wäßrigen Kaliumpersulfatlösung zugegeben. 6 Stunden nach dem Beginn der Polymerisation fiel die Konzentration des restlichen Vinylchloridmonomers auf 0,01% oder weniger ab, wodurch das Ende der Polymerisation angezeigt wird. Die so erhaltene Copolymeremulsion (IV) aus Vinylchlorid und Ethylen war stabil und wies eine Feststoffkonzentration von 43,3%, eine Viskosität von 1000 mPa · s und

einen mittleren Teilchendurchmesser von 1,0 µm auf.

(2) Klebversuch

Unter Verwendung der vorstehend erwähnten wäßrigen Emulsion (IV) wurde der Klebversuch in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, ausgenommen, daß 2-Hydroxyethylacrylat, das eine primäre Hydroxylgruppe enthält, nicht eingesetzt wurde, wodurch eine Copolymeremulsion (V) aus Methylmethacrylat und n-Butylacrylat hergestellt wurde. Die demgemäß erhaltene wäßrige Emulsion war stabil und wies eine Feststoffkonzentration von 50%, eine Viskosität von 700 mPa · s und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,9 µm auf.

Unter Verwendung der vorstehend erwähnten wäßrigen Emulsion (V) wurde der Klebversuch in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, ausgenommen, daß ein nichtmodifizierter PVA mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 500 und einem Hydrolysegrad von 88 Mol-% (unter dem Handelsnamen „PVA 205“ von Kuraray Co., Ltd. hergestellt) anstelle des PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden eingesetzt wurde, wobei versucht wurde, eine Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Hydroxyethylacrylat zu bewirken. Jedoch wurden 30 Minuten nach Versuchsbeginn grobe Teilchen mit einer Größe von einigen mm bei einer Umwandlung in das Polymer von 15,5% erzeugt, demgemäß mißlang es, eine stabile, wäßrige Emulsion zu liefern.

Vergleichsbeispiel 3

Die Vorgehensweise von Beispiel 3 wurde wiederholt, ausgenommen, daß ein nichtmodifizierter PVA mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 500 und einem Hydrolysegrad von 88 Mol-% (unter dem Handelsnamen „PVA 205“ von Kuraray Co., Ltd. hergestellt) sowie ein nichtmodifizierter PVA mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 1700 und einem mittleren Hydrolysegrad von 88 Mol-% (unter dem Handelsnamen „PVA 217“ ebenfalls von Kuraray Co., Ltd. hergestellt) in einem Gewichtsverhältnis von 8:2 anstelle des PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden eingesetzt wurden, wobei versucht wurde, eine Emulsionspolymerisation von Styrol, Butadien und 2-Hydroxyethylacrylat durchzuführen. Jedoch setzte 2 Stunden nach Versuchsbeginn bei einer Umwandlung in das Polymer von 25,3% Ver-

klumpen ein, demgemäß mißlang es, eine stabile, wäßrige Emulsion zu liefern.

Vergleichsbeispiel 4

Die Vorgehensweise von Beispiel 2 wurde wiederholt, ausgenommen, daß ein Polyoxyethylenononylphenylether, der 40 Mol Oxyethyleneinheiten aufwies (unter dem Handelsnamen „Nonipol 400“ von Sanyo Chemical Industries, Ltd. hergestellt) anstelle des PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden sowie einer Carboxylgruppe in der Seitenkette eingesetzt wurde, wobei eine Copolymeremulsion (VI) aus Styrol, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat erhalten wurde. Die demgemäß erhaltene Emulsion war stabil und wies eine Feststoffkonzentration von 49,8%, eine Viskosität von 110 mPa · s und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,15 µm auf. Unter Verwendung der wäßrigen Emulsion (VI) wurde ein Klebtest in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 5

Die Vorgehensweise von Beispiel 3 wurde wiederholt, ausgenommen, daß das Natriumsalz einer Alkyldiphenyletherdisulfonsäure (unter dem Handelsnamen „Sundet BL“ von Sanyo Chemical Industries, Ltd. hergestellt) anstelle des PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden eingesetzt wurde, wobei eine Copolymeremulsion (VII) aus Styrol, Butadien und 2-Hydroxyethylmethacrylat erhalten wurde. Die demgemäß erhaltene Emulsion war stabil und wies eine Feststoffkonzentration von 42,5%, eine Viskosität von 85 mPa · s und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 µm auf. Unter Verwendung der wäßrigen Emulsion (VII) wurde ein Klebtest in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 6

In einem druckbeständigen Autoklaven, der mit einer Stickstoffeinlaßdüse und einem Thermometer ausgerüstet war, wurden 100 Teile 6%ige wäßrige Lösung von PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden eingefüllt, wobei der PVA der gleiche war, wie er in Beispiel 1 eingesetzt worden war. Durch Verwendung von Schwefelsäure wurde der pH-Wert der Lösung auf 4,0 eingestellt, und danach wurden 80 Teile Vinylacetat und 2 Teile 2-Hydroxyethylmethacrylat eingebracht. Nach dem Anstieg der Temperatur des Autoklaveninhalts auf 60°C und Austausch der Atmosphäre gegen Stickstoff wurde der Autoklav mit Ethylen unter Druck, wobei sich ein Druck von 40 kg/cm² ergab, und die Polymerisation wurde durch Verwendung eines Redox-Starters eines Systems aus Wasserstoffperoxid und Rongalit gestartet. 4 Stunden nach dem Beginn der Polymerisation fiel die Konzentration des restlichen Vinylacetatmonomers auf 0,5% ab. Die so erhaltene Copolymeremulsion (VIII) aus Ethylen, Vinylacetat und 2-Hydroxyethylmethacrylat war stabil und wies eine Feststoffkonzentra-

tion von 50,0%, eine Viskosität von 900 mPa · s und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,7 µm auf.

Unter Verwendung der vorstehend erwähnten wäßrigen Emulsion (VIII) wurde der Klebversuch in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiele 7 bis 10

In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurde der Klebversuch jeweils für die wäßrigen Emulsionen (I) bis (IV), die in den Beispielen 1 bis 4 erhalten wurden, ausgenommen, daß Polymethylenpolyphenylisocyanat nicht eingesetzt wurde, durchgeführt.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

wäßrige Emulsion		
Nr.	Suspendiermittel ^{*1}	Zusammensetzung ^{*2}
Beispiel 1	PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden	MMA/n-BA/HEA
Beispiel 2	carboxylgruppenmodifizierter PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden	St/2-EHA/HEMA
Beispiel 3	PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden	St/Bt/HEMA
Beispiel 4	PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden	Vcl/Et/HEMA
Vgl.-bsp. 1	PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden	MMA/n-BA
Vgl.-bsp. 2	PVA 205 (nichtmodifiziert)	MMA/n-BA/HEA
Vgl.-bsp. 3	PVA 205/PVA 217 (nichtmodifiziert)	St/Bt/HEMA
Vgl.-bsp. 4	Nonipol 400	St/2-EHA/HEMA
Vgl.-bsp. 5	Sundet BL	St/Bt/HEMA
Vgl.-bsp. 6	PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden	Et/VAc/HEA

*¹ (1) PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden (mittlerer Polymerisationsgrad 550, Hydrolysegrad 88,0 Mol-%, Gehalt an Mercaptogruppen (SH) $3,2 \cdot 10^{-3}$ Äquivalente/g)

(2) carboxylgruppenmodifizierter PVA mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden (mittlerer Polymerisationsgrad 700, Hydrolysegrad 89,2 Mol-%, Carboxylgruppengehalt 1,0 Mol-%, Gehalt an Mercaptogruppen (SH) $2,3 \cdot 10^{-3}$ Äquivalente/g)

(3) PVA 205 (nichtmodifizierter PVA, mittlerer Polymerisationsgrad 500, Hydrolysegrad 88 Mol-%, hergestellt von Kuraray Co., Ltd.)

(4) PVA 217 (nichtmodifizierter PVA, mittlerer Polymerisationsgrad 1700, Hydrolysegrad 88 Mol-%, hergestellt von Kuraray Co., Ltd.)
 (5) Nonipol (Polyoxyethylenphenylether mit 40 Mol Oxyethyleneinheiten, hergestellt von Sanyo Chemical Industries, Ltd.)
 5 (6) Sundet BL (Natriumsalz einer Alkyldiphenyletherdisulfonsäure, hergestellt von Sanyo Chemical Industries, Ltd.)
 *² (1) MMA Methylmethacrylat
 (2) n-BA n-Butylacrylat
 (3) St Styrol
 10 (4) 2-EHA 2-Ethylhexylacrylat
 (5) Bt Butadien
 (6) HEA 2-Hydroxyethylacrylat
 (7) HEMA 2-Hydroxyethylmethacrylat
 (8) VCl Vinylchlorid
 15 (9) Et Ethylen
 (10) VAc Vinylacetat

(1. Fortsetzung Tabelle 1)

20

Nr.	Bezeichnung der Emulsion	wäßrige Emulsion			
		Eigenschaften der schließlich erhaltenen Emulsion			
		Stabilität	Konzen- tration (%)	Viskosität (30°C) (mPa · s)	mittlerer Teil- chendurchmesser (μm)
Beispiel 1	(I)	gut	50,9	750	0,9
Beispiel 2	(II)	gut	49,7	2800	0,8
Beispiel 3	(III)	gut	42,9	850	1,1
Beispiel 4	(IV)	gut	43,3	1000	1,0
Vgl.-bsp. 1	(V)	gut	50,0	700	0,9
Vgl.-bsp. 2	-	nicht stabil	-	-	-
Vgl.-bsp. 3	-	nicht stabil	-	-	-
Vgl.-bsp. 4	(VI)	gut	49,8	110	0,15
Vgl.-bsp. 5	(VII)	gut	42,5	85	0,1
Vgl.-bsp. 6	(VIII)	gut	50,0	900	0,7

(2. Fortsetzung Tabelle 1)

Nr.	Emulsion	mehrwertiges Isocyanat	Klebversuch * ³					
			trockene Festigkeit (kg/cm ²)	Festigkeit nach wiederholtem Kochen (%)	(kg/cm ²)	Festigkeit nach wiederholtem Kochen (%)	(kg/cm ²)	anfängliche Klebfestigkeit (%)
Beispiel 1	(I)	MR-100	230	(100)	130	(75)	85	(0)
Beispiel 2	(II)	MR-100	230	(100)	130	(80)	75	(0)
Beispiel 3	(III)	MR-100	210	(90)	140	(80)	85	(0)
Beispiel 4	(IV)	MR-100	210	(90)	130	(70)	80	(0)
Vgl.-bsp. 1	(V)	MR-100	200	(60)	80	(0)	80	(0)
Vgl.-bsp. 2	-	-	-	-	-	-	-	-
Vgl.-bsp. 3	-	-	-	-	-	-	-	-
Vgl.-bsp. 4	(VI)	MR-100	210	(90)	120	(90)	10	(0)
Vgl.-bsp. 5	(VII)	MR-100	170	(80)	125	(40)	5	(0)
Vgl.-bsp. 6	(VIII)	MR-100	180	(60)	75	(0)	75	(0)
Vgl.-bsp. 7	(I)	nicht hinzugefügt	100	(10)	0	(0)	30	(0)
Vgl.-bsp. 8	(II)	nicht hinzugefügt	110	(0)	spontane vollständige Aufspaltung		25	(0)
Vgl.-bsp. 9	(III)	nicht hinzugefügt	105	(5)	spontane vollständige Aufspaltung		25	(0)
Vgl.-bsp. 10	(IV)	nicht hinzugefügt	100	(0)	spontane vollständige Aufspaltung		30	(0)

25.06.93

18

*³ (1) MR-100 Polymethylenpolyphenylisocyanat, hergestellt von Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.

(2) Angaben in Klammern in der Spalte des Klebversuchs geben das Holzbruchverhältnis
5 in % an.

EP-B-0 699 697

(95 11 3916.1)

KURARAY CO., LTD.

u.Z.: C 939 EP/I

5

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend
 - (A) eine wäßrige Emulsion, umfassend
 - ein Dispersoid, umfassend ein Copolymer, das wenigstens eine hydrophobe ungesättigte Monomereinheit, ausgewählt aus einer Methacrylsäureestermonomereinheit, einer Acrylsäureestermonomereinheit, einer Styrolmonomereinheit, einer Dienmonomereinheit und einer halogenierten ungesättigten Monomereinheit; sowie eine primäre Hydroxylgruppe enthaltende, ethylenisch ungesättigte Monomereinheit in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer, enthält; und
 - ein Dispergiertmittel, umfassend ein Vinylalkoholpolymer mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden; und
 - (B) eine mehrwertige Isocyanatverbindung.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der (B) die mehrwertige Isocyanatverbindung in einer Menge von 10 bis 150 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteilen (A) der wäßrigen Emulsion, ausgedrückt in Einheiten des Feststoffgehalts, beigemischt ist.
3. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 2 zur Herstellung eines Klebstoffs.
4. Klebstoff, umfassend die in einem der Ansprüche 1 bis 2 angegebene Zusammensetzung.
5. Verwendung des Klebstoffs nach Anspruch 4 zum Verbinden von Gegenständen, insbesondere Holz und Schnittholz.
6. Holzprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß das Holzprodukt mit dem in Anspruch 4 angegebenen Klebstoff verbunden ist.
7. Wäßrige Emulsion (A), umfassend
 - ein Dispersoid, umfassend ein Copolymer, das wenigstens eine hydrophobe ungesättigte Monomereinheit, ausgewählt aus einer Methacrylsäureestermonomereinheit, einer Acrylsäureestermonomereinheit, einer Styrolmonomereinheit, einer Dienmonomerein-

heit und einer halogenierten ungesättigten Monomereinheit; sowie eine eine primäre Hydroxylgruppe enthaltende, ethylenisch ungesättigte Monomereinheit in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer, enthält; und ein Dispergiermittel, umfassend ein Vinylalkoholpolymer mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden.

5

8. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Emulsion (A) nach Anspruch 7, umfassend Emulsionspolymerisieren wenigstens eines hydrophoben ungesättigten Monomers, ausgewählt aus Methacrylsäureestermonomer, Acrylsäureestermonomer, Styrolmonomer, Dienmonomer und halogeniertem ungesättigtem Monomer; sowie eines eine primäre Hydroxylgruppe enthaltenden, ethylenisch ungesättigten Monomers in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, in Gegenwart eines Dispergiermittels, umfassend ein Vinylalkoholpolymer mit einer Mercaptogruppe an einem seiner Enden.